

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Hiroaki HASEGAWA

Application No.: 10/774,611

Filed: February 10, 2004

Docket No.: 118555

For: SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND PROCESS FOR ITS FABRICATION

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

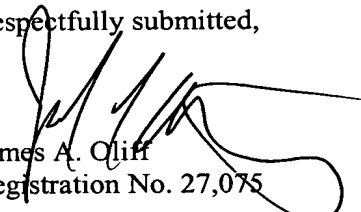
Japanese Patent Application No. 2003-032908 filed on February 10, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,


James A. Oliff
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong
Registration No. 36,430

JAO:JSA/mlo

Date: May 4, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

<p>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 0 日
Date of Application:

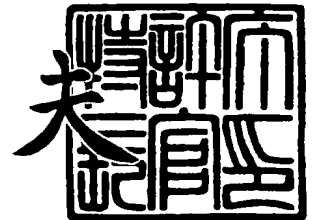
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 2 9 0 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 3 2 9 0 8]

出 願 人 T D K 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 8 7 1 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P04698

【提出日】 平成15年 2月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 長谷川 浩昭

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100108213

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 豊隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

●

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第 1 の電極層と、

前記第 1 の電極層上に形成された誘電体層と、

前記第 1 の電極層に対向して配置された第 2 の電極層と、

前記第 1 の電極層と前記第 2 の電極層との間に配置され、前記誘電体層に隣接するように設けられており、且つ、共役系高分子化合物とプロトン供与性官能基を有する高分子化合物とを含有して成る固体電解質から構成される固体電解質層と、

を備える固体電解コンデンサ。

【請求項 2】 前記第 1 の電極層が、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン又はジルコニウムから成る弁作用金属から構成される弁作用金属層である、請求項 1 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 3】 前記プロトン供与性官能基が、スルホン酸基又はリン酸基である、請求項 1 又は 2 記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 4】 前記プロトン供与性官能基を有する高分子化合物における前記官能基が結合された骨格部が、フルオロエチレン重合体、スチレン重合体、（メタ）アクリル系重合体又はイミド系重合体を含むものである、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 5】 前記プロトン供与性官能基を有する高分子化合物が、スルホン酸基を含むパーフルオロアルキルエーテル側鎖を有するものである、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 6】 前記共役系高分子化合物が、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン又はこれらの誘導体である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 7】 前記共役系高分子化合物 1 0 0 質量部に対し、前記プロトン供与性官能基を有する高分子化合物が 0 . 0 1 ～ 5 0 質量部含有されて成る、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項 8】 弁作用金属の表面を粗面化又は拡面化して第 1 の電極層を形成する第 1 の電極層形成工程と、

前記第 1 の電極層の粗面化又は拡面化された部位を酸化して誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、

前記誘電体層上に、共役系高分子化合物を構成する単量体と、プロトン供与性官能基を有する高分子化合物が溶媒に溶解されて成る溶液と、を含む単量体含有組成物を供給し、該単量体含有組成物中の前記単量体を重合し、該重合を実施する時又は実施した後に、前記溶媒を除去して固体電解質層を形成する固体電解質層形成工程と、

前記固体電解質層上に導電性部材を積層して第 2 の電極層を形成する第 2 の電極層形成工程と、

を備える固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 9】 前記第 2 の電極層形成工程を実施した後に、エージング処理を施す後処理工程を更に備える、請求項 8 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器のデジタル化、小型化、高速化が益々加速されている。このような状況下、各種電子機器に多用される高周波用途に適した電子部品の一つである電解コンデンサには、従来にも増して大容量化、高周波動作時の低インピーダンス化が要求されると共に、動作安定性、信頼性、及び、更なる高寿命化が熱望されている。

【0003】

電解コンデンサは、一般に、アルミニウム、タンタル等から成るいわゆる弁作用金属層、その表面に陽極酸化により形成された酸化皮膜から成る誘電体層、電

解質層、及び、グラファイトや銀等から成る導電体層が順次積層されたものである。

【0004】

このような電解コンデンサは、電解質材料の性状により、液体タイプの電解コンデンサと固体電解コンデンサの2種に大別される。前者は、電解質材料として液状の電解質（電解液）を含有する電解質層を備えるものであり、後者は、電解質材料として固体状の電解質（錯塩、導電性ポリマー等）を含有する電解質層を備えるものである。これらを諸特性の観点から比較すると、前者は、電解質の漏洩あるいは蒸発（ドライアップ）に起因する経時劣化を本質的に引き起こし易いのに対し、後者はそのようなおそれが殆どない。

【0005】

かかる利点に基づいて、最近では固体電解コンデンサの研究開発が活発に行われており、殊に、漏れ電流値、インピーダンス特性、耐熱性等の観点から、開発・実用化の焦点は、二酸化マンガンを錯塩を用いたものからポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン等の共役系高分子化合物に電子供与性や電子吸引性の物質（ドーパント）をドーピングさせた導電性高分子を用いたものへと急速に移行しつつある。

【0006】

ところで、上述した一般的な構成の電解コンデンサでは、高容量化のために弁作用金属層が通常粗面化・拡面化され、その表面は微細な凹凸形状を成している。よって、その上に形成される誘電体層も同様に微細凹凸形状となっている。誘電体層は、電解コンデンサが無負荷長期放置された時における自然劣化、急激な温度変化、電氣的衝撃（過電圧、逆電圧、又は過大なリップル電流印加）、物理的な衝撃の付加といった要因によって、その機能の消失に至る甚大な損傷を受けるおそれがある。このような損傷が生じると、電解コンデンサは漏れ電流の増大、ひいては短絡といった現象を引き起こす。そのため、電解コンデンサが、誘電体の損傷部分を自ら修復する特性（以下、「自己修復性」という。）を有することは必要不可欠であると考えられる。

【0007】

これに関し、上述の電解液等を用いた電解コンデンサにおいては、損傷部分に出現（露呈）した弁作用金属が電解液と接触することになる。この電解液中にはイオン性分子又は化合物が含有されており、電解コンデンサに所定の定格電圧が印加されれば、イオン性分子又は化合物から生成される酸素によって、弁作用金属が酸化され、誘電体損傷部が再生される。これに対して、固体電解コンデンサでは、イオンの移動が実質的に殆どない。従って、前述のような修復機能を果たすことが困難である。このため、極めて局所的な損傷部が出現すると、そこに電流経路が形成され、電流の発生によりジュール熱が局所的に生じる。この熱によって固体電解質の一部が不導体化して電流経路が遮断されることがある。しかし、損傷状態、損傷領域が多大であれば修復ができず、結果として短絡に至ってしまうという欠点があった。

【0 0 0 8】

そこで、導電性高分子タイプの固体電解コンデンサに対し、その優れた特性及び物性を維持しつつ、自己修復機能を付与する試みがなされており、例えば、電解質として電解液と導電性高分子化合物とを併用した固体電解コンデンサが提案されている（例えば、特許文献 1、2 参照。）。

【0 0 0 9】

【特許文献 1】

特開平 1 1 - 2 8 3 8 7 4 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 2 1 6 8 9 号公報

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記従来の電解液と導電性高分子化合物を併用した固体電解コンデンサは、電解質中に電解液を含む点において電解液タイプの電解コンデンサと相違せず、電解液の漏洩や蒸発に起因する経時劣化を十分に抑制し難いといった問題を有している。

【0 0 1 1】

そこで、本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、デバイスの経時劣

化を十分に防止しつつ、電極間の絶縁不良や短絡の発生を十分に抑制できる固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意研究を行った結果、固体電解コンデンサにおける固体電解質層を構成する材料として特定の導電性高分子を用いることにより上記目的が達成可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0013】

すなわち、本発明による固体電解コンデンサは、第1の電極層と、第1の電極層上に形成された誘電体層と、第1の電極層に対向するように配置された第2の電極層と、第1の電極層と第2の電極層との間に配置され、誘電体層に隣接するように設けられており、且つ、共役系高分子化合物とプロトン供与性官能基を有する高分子化合物とを含有して成る固体電解質とを備えることを特徴とする。

【0014】

つまり、上記固体電解コンデンサに用いられる固体電解質は、弁作用金属層（第1の電極層）上に形成された誘電体層に隣接する固体電解質層を構成するものであって、共役系高分子化合物とプロトン供与性官能基を有する高分子化合物とを含有して成るものである。共役系高分子化合物中にプロトン供与性官能基を有する高分子化合物を含有させて得られる固体電解質は、導電性高分子としての性質を有しており、従来の導電性高分子と同様に固体電解コンデンサにおける電解質層への適用が可能である。かかる固体電解質を用いた固体電解コンデンサにおいては、固体電解質中に含まれるプロトン供与性官能基を有する高分子化合物が酸化種（剤）として機能し、或いは、周囲に不可避免的に存在する水又は酸素による金属の酸化反応触媒として機能するものと考えられる。ただし、作用はこれらに限定されるものではない。

【0015】

よって、誘電体層を構成する酸化被膜が熱衝撃又は物理的若しくは化学的な衝撃等を受けて損傷した場合には、その損傷部位において電解質層が弁作用金属層と接触するようになり、上記の酸化作用又は触媒作用によって弁作用金属層が酸

化されて酸化被膜が再生し得る。これにより誘電体層の絶縁性が回復・保持される。従って、このような固体電解質を備えた本発明の固体電解コンデンサは、従来の固体電解コンデンサに比して極めて高い自己修復性を発現するようになる。

【0016】

より具体的には、上記固体電解コンデンサにおいては、上記第1の電極層は、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン又はジルコニウムから成る弁作用金属から構成される弁作用金属層であることが好ましい。

【0017】

また、上記プロトン性官能基を有する高分子化合物は、プロトン性官能基としてスルホン酸基又はリン酸基を有することが好ましい。さらに、プロトン性官能基を有する骨格部としてフルオロエチレン重合体、スチレン重合体、(メタ)アクリル系重合体又はイミド系重合体を含むものであるとより好ましい。またさらに、スルホン酸基を含むパーフルオロアルキルエーテル側鎖を有するものであると更に好ましい。なお、本発明における「骨格部」とは、上記高分子化合物におけるプロトン性官能基を除いた部位を示すものとし、直鎖であっても枝分かれしていてもよい。

【0018】

また、共役系高分子化合物が、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン又はこれらの誘導体であると好適である。

【0019】

さらにまた、上記固体電解質は、共役系高分子化合物100質量部に対して、プロトン供与性官能基を有する高分子化合物が、好ましくは0.01～50質量部、より好ましくは0.1～45質量部、特に好ましくは0.2～40質量部含有されたものである。なお、本発明において、「質量部」とは、重量基準値(「重量部」と実質的に同等である(以下同様))。

【0020】

プロトン供与性官能基を有する高分子化合物の含有量が0.01質量部未満であると自己修復能力が不十分となる傾向にあり、50質量部を超えると固体電解コンデンサとしての諸特性(容量、漏れ電流値、インピーダンス特性、耐熱性等

) が不都合な程に低下する傾向にある。

【0021】

そして、上記固体電解質は、共役系高分子を構成する単量体と、プロトン供与性官能基を有する高分子化合物が溶媒に溶解されて成る溶液と、を混合して単量体含有組成物を調製する調製工程と、単量体含有組成物中の単量体を重合せしめる重合工程と、重合工程を実施する時又は実施した後に、溶媒を除去する溶媒除去工程と、を備える方法により製造が可能である。

【0022】

また、本発明による固体電解コンデンサの製造方法は、本発明の固体電解コンデンサを有効に製造するための方法であって、弁作用金属の表面を粗面化又は拡大して第1の電極層を形成する第1の電極層形成工程、第1の電極層の粗面化又は拡大された部位を酸化して誘電体層を形成する誘電体層形成工程、誘電体層上に、共役系高分子化合物を構成する単量体と、プロトン供与性官能基を有する高分子化合物が溶媒に溶解されて成る溶液とを混合して成る単量体含有組成物を供給し、単量体含有組成物中の単量体を重合し、重合を実施する時又は実施した後に、溶媒を除去して固体電解質層を形成する固体電解質層形成工程、及び固体電解質層上に導電性部材を積層して第2の電極層を形成する第2の電極層形成工程、を備えることを特徴とする。この場合は第2の電極層形成工程を実施した後に、エージング処理を施す後処理工程を備えることが望ましい。

【0023】

ここで、本発明の固体電解コンデンサにおける誘電体層は、弁作用金属層と固体電解質層との間に配置され、弁作用金属層と固体電解質層とが連通するように生じた損傷部の少なくとも一部、好ましくは大部分、特に好ましくは全部が、固体電解質層を構成し且つ共役系高分子化合物とプロトン供与性官能基を有する高分子化合物とを含有して成る固体電解質と弁作用金属層との反応によって生成された酸化物で充填又は覆われて成る修復部を備えるものであることが好ましい。

【0024】

換言すれば、かかる誘電体は、弁作用金属層の表面上に設けられており、略膜状を成し、弁作用金属層と、共役系高分子化合物とプロトン供与性官能基を有す

る高分子化合物とを含有して成る固体電解質から構成される固体電解質層と、が連通するように生じた損傷部の少なくとも一部、好ましくは大部分、特に好ましくは全部、を充填するように又は覆うように形成された酸化物から成る修復部を備える。

【0025】

そして、このような誘電体の構成により本発明の固体電解コンデンサを特定することもできる。すなわち、弁作用金属層（第1の電極層）と、第1の電極層に対向するように配置された第2の電極層と、第1の電極層と第2の電極層との間に配置され、共役系高分子化合物とプロトン供与性官能基を有する高分子化合物とを含有して成る固体電解質から構成される固体電解質層と、第1の電極層と前記固体電解質層との間に配置されており、略膜状を成し、弁作用金属層と、共役系高分子化合物とプロトン供与性官能基を有する高分子化合物とを含有して成る固体電解質から構成される固体電解質層と、が連通するように生じた損傷部の少なくとも一部を充填するように又は覆うように形成された酸化物から成る修復部を備える誘電体層とを備える。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、上下左右等の位置関係は、図面の位置関係に基づくものとする。

【0027】

図1は、本発明による固体電解コンデンサの好適な一実施形態を示す模式断面図である。固体電解コンデンサ1は、陽極導出線8及び陰極導出線10が接続された固体電解コンデンサ素子18が、樹脂モールド層16で覆われた構成を有している。また、陽極導出線8、陰極導出線10には外部陽極端子12、外部陰極端子14がそれぞれ接続されている。そして、固体電解コンデンサ素子18は、交互に一定間隔で配置された電極2（第1の電極層）と電極6との間に誘電体層4が設けられたものである。

【0028】

図2は固体電解コンデンサ1の要部を模式的に示す断面図であり、電極2、誘電体層4、電極6及び樹脂モールド層16が積層されている状態をより詳細に示すものである。同図において、固体電解コンデンサ1は、電極2、誘電体層4、固体電解質層20及び導電体層22、24が順次積層された構成を有している。このように導電体層22、24から電極26（第2の電極層）が構成されており、また固体電解質層20及び電極26から電極6が構成されている。

【0029】

[陽極]

電極2は、固体電解コンデンサ1において陽極として機能するものである。その表面には粗面化又は拡面化処理が施されており、これにより表面積が増大されて固体電解コンデンサ1の高容量化が達成される。電極2を構成する材料としては、電解コンデンサに一般に用いられるものであれば特に制限されず、例えば、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛、タングステン、ビスマス、アンチモン等のいわゆる弁作用金属が挙げられる。これらの中ではアルミニウム又はタンタルが比較的好ましく用いられる。また、電極2の厚さは通常好ましくは1～500 μ m程度とされる。

【0030】

[誘電体層]

誘電体層4は、電極2の凹凸表面に沿ってその表面を覆うように形成されている。誘電体層4は、通常電気絶縁性を有する金属酸化被膜（電極2がアルミニウムである場合は酸化アルミニウム被膜）から成り、電極2の表層部を所定の方法で酸化することで簡易に形成される。また、誘電体層4の厚さは、通常5nm～1 μ mとされる。

【0031】

このように、誘電体層4は、極薄膜で形成されており、電極2の酸化処理過程、又は、固体電解コンデンサ1の完成後若しくは使用時に熱的又は物理的なダメージによって亀裂、欠損、欠落といった損傷が生じやすい傾向にある。このような亀裂等が進展すると、電極2と固体電解質層20とが連通するように損傷部30が部分的に生じてしまうおそれがある。こうなると、両者の絶縁が阻害され、

場合によっては短絡を生じてしまう。これに対し、本発明では、かかる損傷部 30 が電極 2 を構成する弁作用金属の酸化物から成る修復部 32 によって充填されるか又は覆われている。このように、誘電体層 4 には修復部 32 が形成されている。

【0032】

[陰極]

固体電解質層 20 は、拡面化により形成された電極 2 の微細凹凸面上の誘電体層 4 に沿ってその凹部を埋めるように形成されている。固体電解質層 20 の厚さは、上記凹凸面を覆うことができるような厚さが望ましく、例えば、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度とされる。固体電解質層 20 を構成する固体電解質は、共役系高分子化合物とプロトン供与性官能基を有する高分子化合物を含有して成るものであり、導電性高分子としての特性を有するものである。

【0033】

共役系高分子化合物としては、導電性高分子に通常使用される高分子化合物を用いることができ、例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン又はこれらの誘導体を用いることができ、具体的には、ポリエチレンジオキシチオフェンが特に好ましく用いられる。これらは単独で用いてもよく、或いは 2 種以上を混合して用いてもよい。

【0034】

プロトン供与性官能基を有する高分子化合物としては、プロトンを自由に移動させることが可能な、いわゆるプロトン伝導性ポリマーとしての性質を有するものが好ましい。プロトン供与性官能基は、プロトンを供与する能力を有する官能基であり、かかる官能基としてはスルホン酸基、リン酸基、カルボキシル基等を例示でき、これらの中では比較的強酸基であるスルホン酸基又はリン酸基がより好ましい。プロトン供与性官能基が結合された骨格部としては、ポリテトラフルオロエチレン等のフルオロエチレン重合体、ポリスチレン等のスチレン重合体、ポリ(メタ)アクリル酸やポリ(メタ)アクリル酸エステル等の(メタ)アクリル系重合体、ポリイミド等のイミド系重合体を例示できる。

【0035】

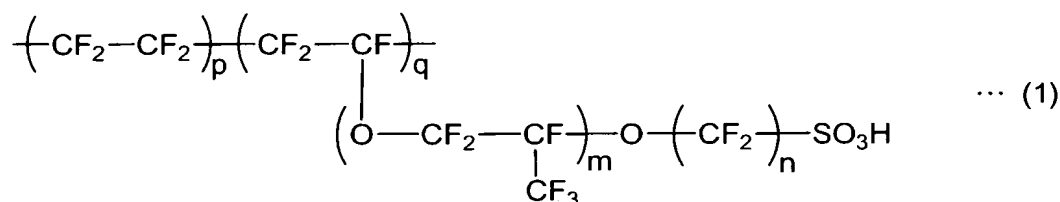
上述のプロトン供与性官能基及び骨格部を有するものとしては、スルホン酸基が結合したフルオロエチレン重合体、スチレン重合体、(メタ)アクリル系重合体、又はイミド系重合体や、リン酸基が結合した(メタ)アクリル系重合体が好ましく用いられる。

【0036】

そして、プロトン供与性官能基を有する高分子化合物としては、スルホン酸基を含むパーフルオロアルキルエーテル側鎖を有するものが更に好ましく、スルホン酸基を含むパーフルオロアルキルエーテル側鎖を有するフルオロエチレン重合体が特に好ましい。このフルオロエチレン重合体は、末端にスルホン酸基を有するパーフルオロアルキルエーテル側鎖を有するフルオロエチレン及びテトラフルオロエチレンを単量体単位とする共重合体であることが好ましく、例えば、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する化合物が挙げられる。

【0037】

【化1】



【0038】

式(1)中、pは概ね3～20、好ましくは5～15、qは概ね1～1000、好ましくは1～500、mは概ね1～5、好ましくは1～3、nは概ね1～5、好ましくは1～3の整数である。

【0039】

また、固体電解質における共役系高分子化合物100質量部に対するプロトン供与性官能基を有する高分子化合物の含有量は、0.01～50質量部であることが好ましく、0.1～45質量部であることがより好ましく、0.2～40質量部であることが更に好ましい。なお、ここでいう含有量は、固体電解質を製造する際の仕込み量に基づく値である。この含有量が0.01質量部未満であると、自己修復能力が不十分となるといった不都合がある。一方、50質量部を超え

ると固体電解コンデンサとしての諸特性（容量、漏れ電流値、インピーダンス特性、耐熱性等）が低下するといった不都合がある。

【0040】

なお、固体電解質中には、上記のプロトン供与性官能基を有する高分子化合物に加えて、更にスルホサリチル酸等のスルホン酸系化合物、リン酸尿素、モノ n-ブトキシエチルホスフェート等のリン酸エステル化合物、マレイン酸、安息香酸、p-ニトロ安息香酸、フタル酸、ヒドロキシカルボン酸等のカルボン酸化合物を添加してもよい。これらの添加により、自己修復能力が向上するといった利点を得られる。

【0041】

この固体電解質層 20 上に形成された電極 26 を構成する導電体層 22, 24 の材料としては、例えば、カーボンや金属等を用いることができ、導電体層 22 としてカーボン、導電体層 24 として銀を用いることができる。なお、電極 26 は、導電体層 22, 24 の 2 層構造に限定されず、3 層以上で構成されていても構わない。

【0042】

このような構成を有する固体電解コンデンサ 1 の製造方法について以下に説明する。図 3 は、本発明による固体電解コンデンサを製造する手順の一例を示すフロー図である。まず、弁作用金属（第 1 の電極層用の部材）の表面を化学的又は電気化学的エッチングにより粗面化又は拡面化して電極 2 を形成させる（ステップ S11；第 1 の電極層形成工程）。次に、電極 2 表面を陽極酸化して酸化被膜を生じさせ、誘電体層 4 を形成させる（ステップ S12；誘電体層形成工程）。このときの陽極酸化は、具体的には、電極 2 を化成溶液に浸漬し、その電極 2 を正極として一定の電圧を印加することにより実施できる。また、印加電圧は、形成させる酸化被膜の膜厚に応じて適宜決定することができ、通常数ボルト～数百ボルト程度の電圧に設定される。さらに、化成溶液としては、ホウ酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、有機酸アンモニウム等の緩衝溶液を好ましく用いることができ、特に、有機酸アンモニウムであるアジピン酸アンモニウム水溶液を用いることが好ましい。

【0043】

ステップS11又はステップS12に並行して、先述した共役系高分子化合物を構成する単量体と、先述したプロトン供与性官能基を有する高分子化合物が溶媒に溶解されて成る溶液とを混合して単量体含有組成物を調製する（ステップS13）。後者の溶媒としては、プロトン供与性官能基を有する高分子化合物を溶解可能なものであれば特に制限はないが、後述の重合反応を効率よく進行させる観点から、共役系高分子化合物との相溶性にも優れる溶媒であることが望ましい。このような溶媒としては極性溶媒が好ましく、エタノールが特に好ましい。なお、これらの溶媒は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0044】

次いで、表面に誘電体層4が形成された電極2を上記の単量体含有組成物中に浸漬させるか、又は、電極2に単量体含有組成物を塗布する等により、誘電体層4上に単量体含有組成物を付着させる（ステップS14）。更に、誘電体層4上に付着した単量体含有組成物中に含まれる単量体を、例えば、化学酸化重合により重合せしめて誘電体層4上に固体電解質層20を形成させる（ステップS15；固体電解質層形成工程）。

【0045】

化学酸化重合は、酸化剤を水等の溶媒に溶解させた酸化剤溶液を上記単量体含有組成物が付着した電極2に接触させることにより実施することができる。両者を接触させる方法としては、電極2を酸化剤溶液中に浸漬させる方法や、酸化剤溶液を電極2に塗布する方法等が挙げられる。また、重合に用いる酸化剤としては、ヨウ素、臭素等のハロゲン化物、五フッ化珪素等の金属ハロゲン化物、硫酸等のプロトン酸、三酸化イオウ等の酸素化合物、硫酸セリウム等の硫酸塩、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、過酸化水素等の過酸化物、パラトルエン酸鉄等の鉄塩を例示できる。

【0046】

単量体含有組成物中に含まれる溶媒は、重合反応に伴って揮発し外部に散逸するものであれば溶媒を除去する操作を別途必要としないが、重合反応に伴って揮

発しないものを用いる場合には、必要に応じてステップ S 15 の前又は後に溶媒除去を行うこと（溶媒除去工程）が望ましい。

【0047】

次いで、固体電解質層 20 上に、導電性部材（第 2 の電極層用の部材）を積層させ電極 26 を形成させる（ステップ S 16；第 2 の電極層形成工程）。積層は、例えば、導電性部材をペースト状にしたものを固体電解質層 20 上に塗布して導電体層 22 を形成し、その上に異なる導電性部材をペースト状にしたものを更に塗布して導電体層 24 を形成することによって実施することができる。具体的には、例えば、固体電解質 20 上にカーボンペーストを塗布した後、銀ペーストを塗布することができる。

【0048】

こうして、固体電解コンデンサ素子 18 を形成した後、電極に陽極導出線 8 及び陰極導出線 10 を接続する。それから、それぞれの導出線の一部が外部に露呈するように固体電解コンデンサ素子 18 全体を樹脂モールド層 16 で被覆した後、陽極導出線 8 及び陰極導出線 10 にそれぞれ外部陽極端子 12 及び外部陰極端子 14 をそれぞれ接続することにより、固体電解コンデンサ 1 を得る（ステップ S 17）。その後、更にエージング処理を施すことが好ましい（ステップ S 18；後処理工程）。エージング処理は、固体電解コンデンサ 1 の外部陽極端子 12 及び外部陰極端子 14 に一定の電圧を印加することにより行うことができ、これにより、電極 2 が再び陽極酸化され、固体電解コンデンサ 1 の製造中に生じた誘電体層 4 の損傷部 30 に前述した修復部 32 が形成される。

【0049】

これは、固体電解質層 20 を構成する固体電解質が、電極 2 の構成金属の酸化反応を生じさせる特性に優れることによると考えられる。固体電解質中に含まれるプロトン供与性官能基を有する高分子化合物は、上述したように金属を酸化する能力、又は、周囲に不可避免的に存在する水若しくは酸素による金属の酸化を触媒する作用を有しているものと考えられる。そして、損傷部 30 の形成によって、このような作用を有する固体電解質層 20 が電極 2 と接触するようになる。これによりエージング時又は自己修復においては、速やかに損傷部 30 を充填又は

覆うように酸化物が形成され、修復部 32 が形成されるものと考えられる。

【0050】

よって、ステップ S18 のエージング処理を実施すると、誘電体層 4 に欠陥が生じていても、その修復を効率よく行うことが可能となる。また、このようなエージング処理の有無に拘わらず、前述した通り固体電解コンデンサ 1 の使用中にも誘電体層 4 の損傷が生じ、漏れ電流が不都合に増大してしまうことがある。この場合にも、固体電解質の金属酸化能又は酸化触媒能によって、誘電体層 4 の損傷部 30 が自己修復される。よって経時劣化を抑えてデバイス寿命を格段に延長することができるとともに、信頼性を向上させることができる。

【0051】

なお、本実施形態においては、図 1 に示す層構造のチップ型の固体電解コンデンサ 1 についてその構造及び製造方法の一例について説明したが、本発明の固体電解コンデンサはこれに限定されるものではなく、図 2 に示す層構造を一層のみ有する形態であってもよく、また、かかる層構造を巻回して成る巻回型の固体電解コンデンサであってもよい。

【0052】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0053】

〔固体電解コンデンサの製造〕

（実施例 1）

電極 2 としてアルミニウム拡面化箔（15 mm×15 mm）を用意し、これをアジピン酸アンモニウム水溶液中に浸漬して 23 V の印加電圧で陽極酸化を行い、その表層に誘電体層 4 として酸化アルミニウム被膜を形成させた。次に、エタノール溶液 16.5 mL 及び蒸留水 13.5 mL の混合液に、プロトン供与性官能基を有する高分子化合物として N a f i o n（登録商標）SE-20192（デュポン社製）溶液 0.5 g を加え、3,4-エチレンジオキシチオフエン 0.56 g 及びアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム 3.2 g を更に加えて単量

体含有組成物の溶液を調製した。この溶液に、酸化アルミニウム被膜が形成された電極 2 を浸漬してその上に単量体含有組成物を付着させた。

【0054】

次いで、単量体含有組成物が付着した電極 2 を、蒸留水 20 mL 中に硫酸セリウム 1.2 g を溶解させた酸化剤溶液に浸漬して単量体含有組成物中に含まれる 3,4-エチレンジオキシチオフェンを重合させた後、水洗して未反応の酸化剤及び過剰の酸を除去した。

【0055】

これらの一連の処理（単量体含有組成物溶液への浸漬、酸化剤溶液への浸漬及び水洗）を同一の電極 2 に対して 10 回施し、誘電体層 4 上に厚さ 5 μm の固体電解質層 20 を形成させた。その固体電解質層 20 上に導電体層 22 として厚さ 10 μm のカーボン層、及び導電体層 24 として厚さ 20 μm の銀ペースト層を順次積層させた。その後、電極 2 及び導電体層 24 からそれぞれ電極リードを引き出し、さらに、全周囲を外装エポキシ樹脂材によってモールド外装して、固体電解コンデンサ 1 を得た。なお、固体電解質層 20 中の N a f i o n の含有量は約 15 質量%であった。

【0056】

（実施例 2）

N a f i o n の添加重量を 1.0 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサ 1 を得た。なお、固体電解質層 20 中の N a f i o n の含有量は約 32 質量%であった。

【0057】

（比較例 1）

N a f i o n を添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサを得た。

【0058】

[エージング処理]

実施例 1 及び 2、並びに比較例 1 の各固体電解コンデンサに、それぞれプレッシャークッカー槽内で水蒸気の存在下、電圧を印加してエージング処理を行うと

共に、処理中の漏れ電流値を測定した。図4は比較例1の固体電解コンデンサに対して得られた結果を示すグラフであり、図5及び図6は実施例1及び実施例2の固体電解コンデンサ1に対して得られた結果を示すグラフである。なお、図4、図5及び図6に示される複数のグラフ曲線は、各実験を複数回実施して得られた結果を示すものである。

【0059】

図5及び図6より、固体電解質層20中にプロトン供与性官能基を有する高分子化合物であるNafionを含有する本発明の固体電解コンデンサ1は、エージング処理により速やかに漏れ電流値が減少する傾向があることが確認された。これより、固体電解コンデンサ1の製造時に生じた誘電体層4の修復能力に優れることが判明した。これに対して、図4より、Nafionを含有しない従来の固体電解コンデンサは、エージングによる漏れ電流値がエージング処理時間とともに減少せず、誘電体層の修復が困難であることが判明した。

【0060】

[自己修復]

実施例1及び比較例1の各固体電解コンデンサに、それぞれ120Hzの超音波を30秒印加して、及び、それとは独立に温度を180℃から-5℃まで変化させるヒートショックを5回繰り返して、固体電解コンデンサにおける誘電体層を損傷させた後、その各固体電解コンデンサに14Vの電圧を印加しながら漏れ電流値を測定した。図7及び図8は、それぞれ比較例1及び実施例1の固体電解コンデンサに対して得られた結果を示すグラフである。なお、図7及び図8に示される複数のグラフ曲線は、各実験を複数回実施して得られた結果を示すものである。

【0061】

図8より、固体電解質層20中にNafionを含有する本発明の固体電解コンデンサ1では、電圧印加時間の経過に伴って漏れ電流値が速やかに減少することが確認された。これより、誘電体層4の自己修復性に優れることが判明した。これに対し、図7より、固体電解質層20中にNafionを含まない従来の固体電解コンデンサは、電圧印加時間の経過に伴う漏れ電流値の減少の程度が鈍く

、また、数十分経過しても漏れ電流値が十分に低下しないことが確認された。これより、誘電体層の自己修復性が不十分であることが判明した。

【0062】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の固体電解コンデンサによれば、デバイスの経時劣化を十分に防止しつつ、誘電体層の損傷に起因して生じる電極間の絶縁不良や短絡の発生を十分に抑制することが可能となる。また本発明の固体電解コンデンサの製造方法によれば、そのような優れた特性を有する固体電解コンデンサを極めて簡便に且つ有効に製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による固体電解コンデンサの一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】

固体電解コンデンサ1の要部を模式的に示す断面図である。

【図3】

本発明による固体電解コンデンサを製造する手順の一例を示すフロー図である。

【図4】

比較例1の固体電解コンデンサにおけるエージング処理時間に対する漏れ電流値の変化を示すグラフである。

【図5】

実施例1の固体電解コンデンサにおけるエージング処理時間に対する漏れ電流値を示すグラフである。

【図6】

実施例2の固体電解コンデンサにおけるエージング処理時間に対する漏れ電流値の変化を示すグラフである。

【図7】

比較例1の固体電解コンデンサにおける誘電体層損傷後の電圧印加時間に対する漏れ電流値の変化を示すグラフである。

【図 8】

実施例 1 の固体電解コンデンサにおける誘電体層損傷後の電圧印加時間に対する漏れ電流値の変化を示すグラフである。

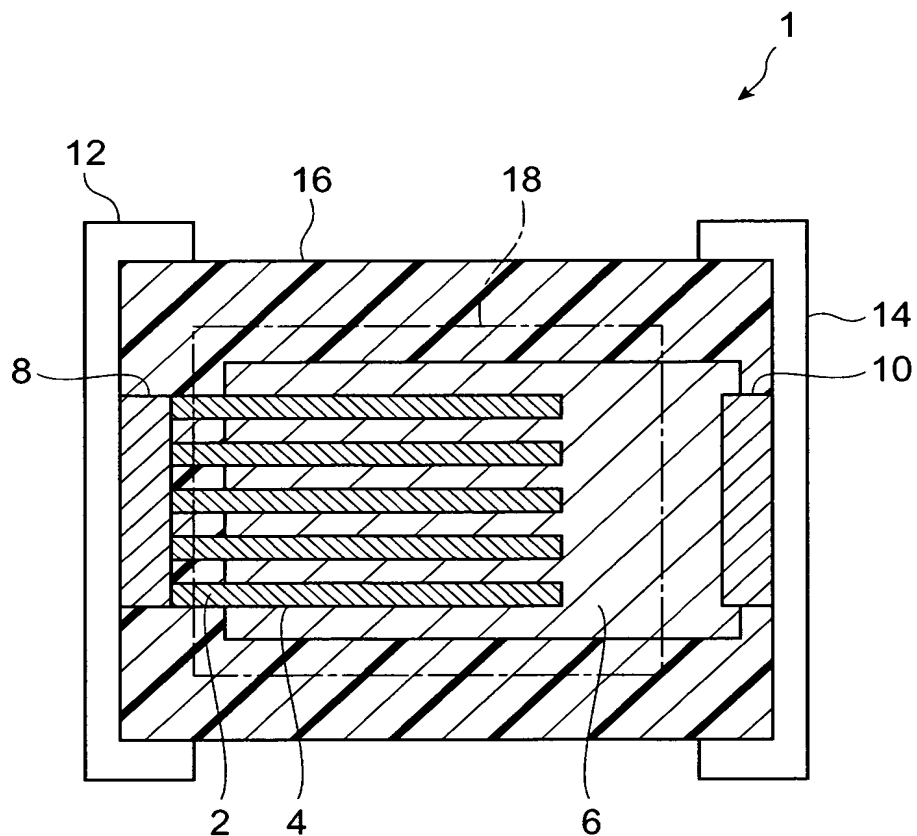
【符号の説明】

1…固体電解コンデンサ、2…電極（第 1 の電極層）、4…誘電体層（誘電体）、6…電極、8…陽極導出線、10…陰極導出線、12…外部陽極端子、14…外部陰極端子、16…樹脂モールド層、18…固体電解コンデンサ素子、20…固体電解質層、22、24…導電体層、26…電極（第 2 の電極層）、30…損傷部、32…修復部。

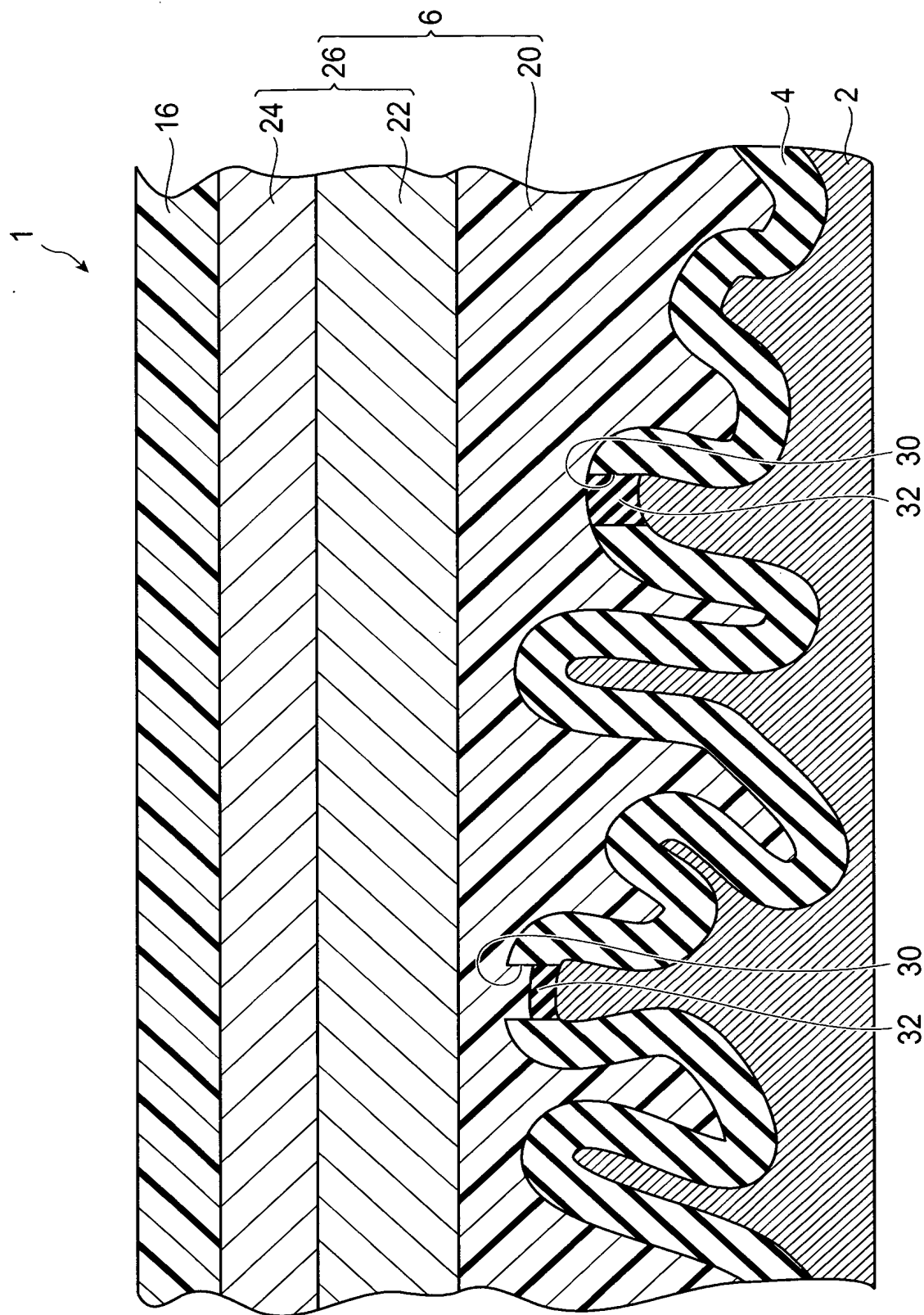
【書類名】

図面

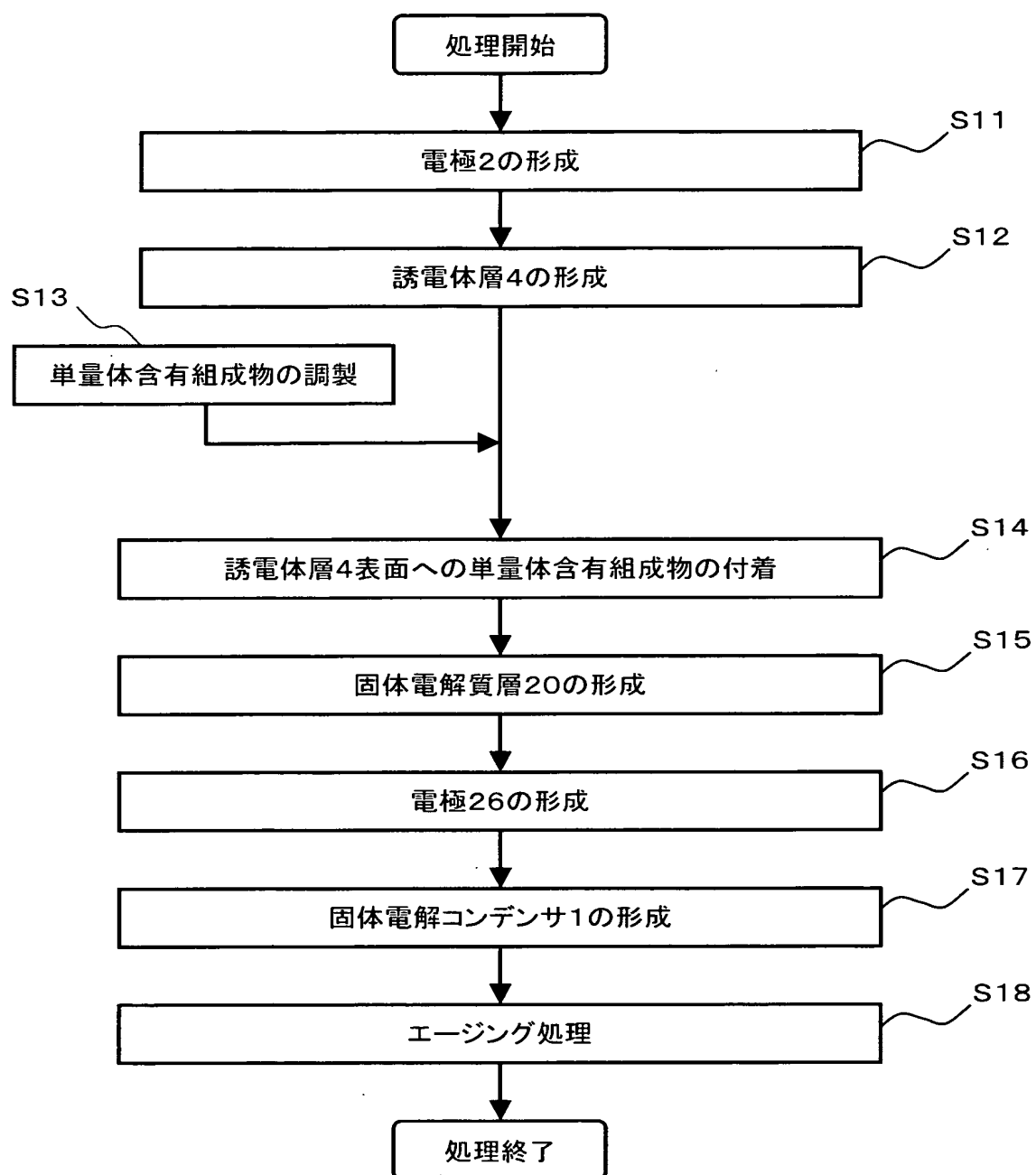
【図 1】



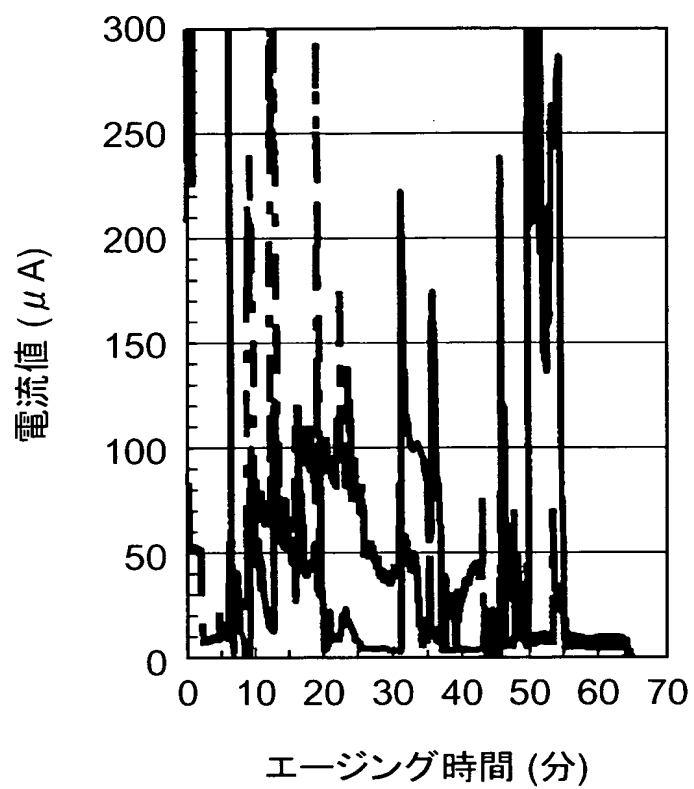
【図 2】



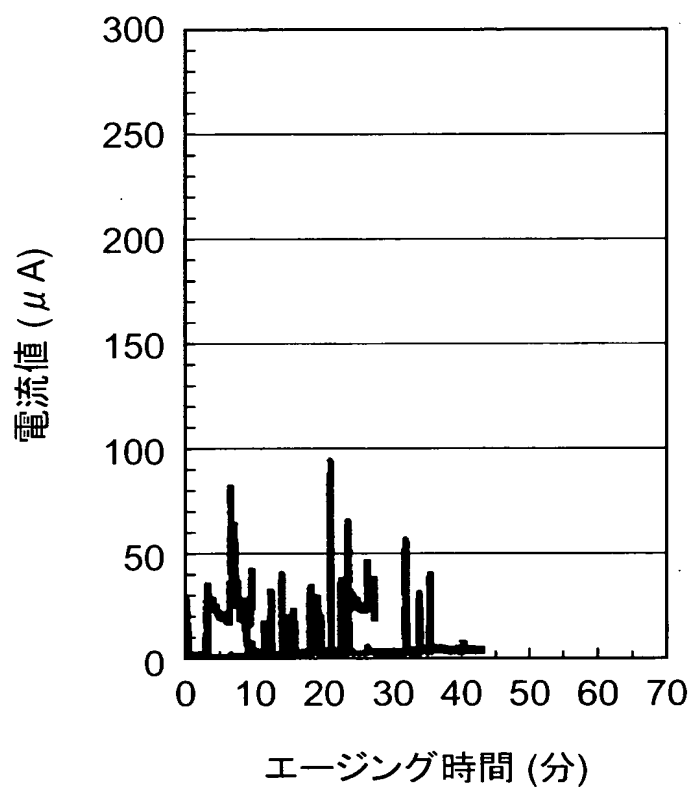
【図 3】



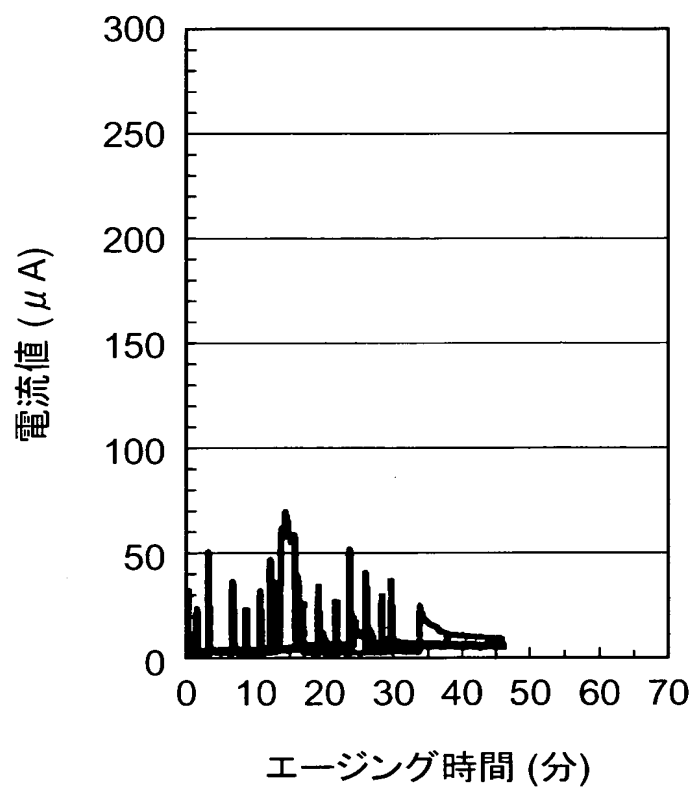
【図 4】



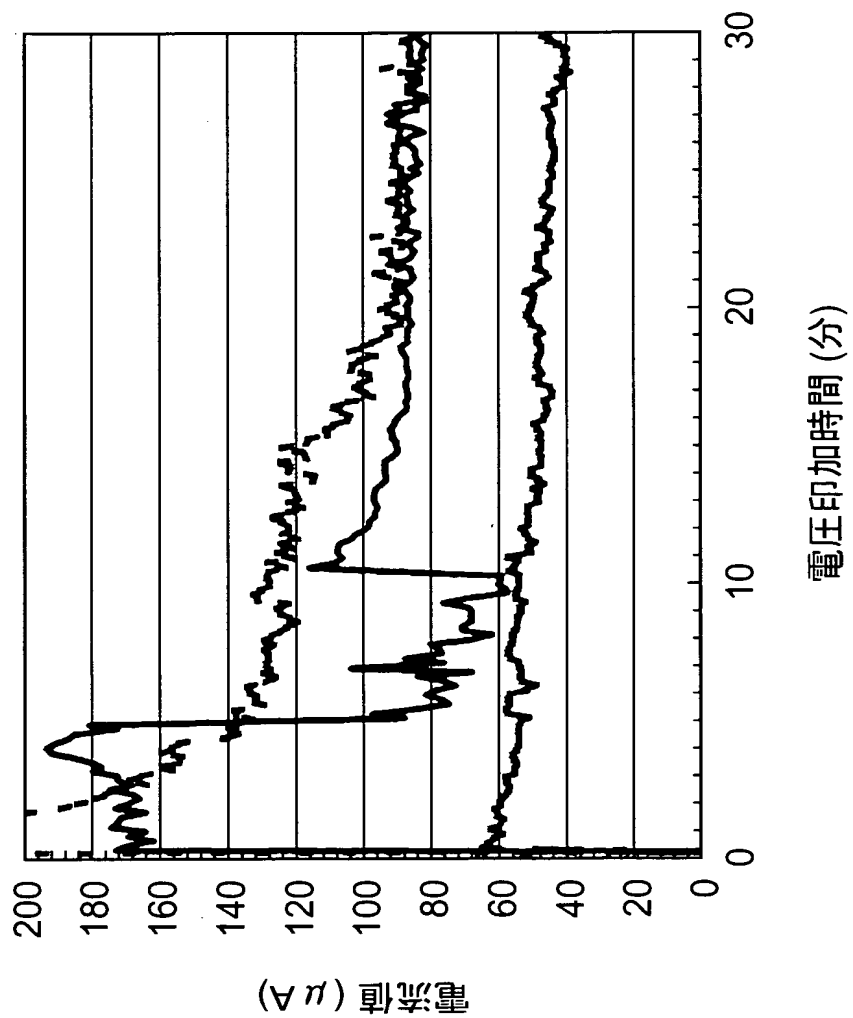
【図 5】



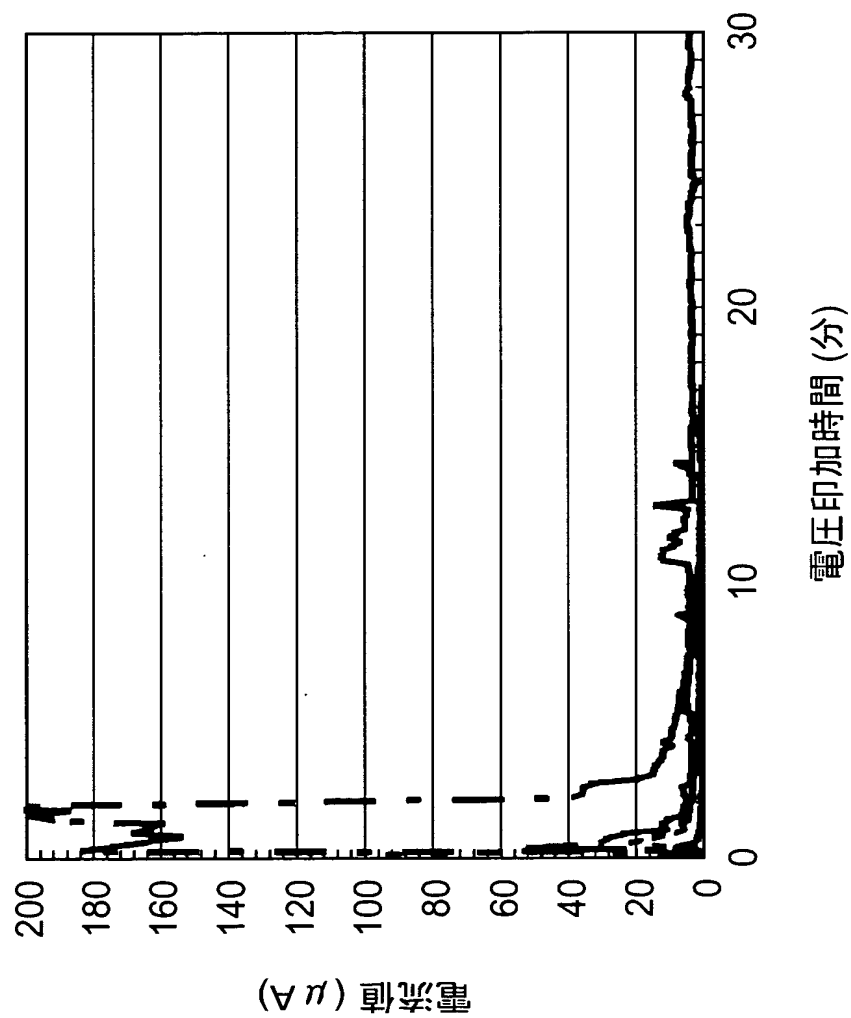
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 デバイスの経時劣化を十分に防止しつつ、電極間の絶縁不良や短絡の発生を十分に抑制できる固体電解質を備える固体電解コンデンサ等を提供する。

【解決手段】 固体電解コンデンサ 1 は、電極 2 と電極 2 6 との間に、電極 2 表層に形成された誘電体層 4 及び固体電解質層 2 0 が設けられたものである。固体電解質層 2 0 は、誘電体層 4 に隣接するように設けられており、且つ、共役系高分子化合物とプロトン供与性官能基を有する高分子化合物とを含有して成る固体電解質で形成されている。かかる固体電解コンデンサ 1 では、誘電体層 4 に生じた損傷部 3 0 が、固体電解質の金属酸化能又は酸化触媒能によって自己修復され、修復部 3 2 が形成されている。よって経時劣化が少なく、また電極間の絶縁不良や短絡の発生を十分に抑制できる。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 3 2 9 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 6 7]

- | | |
|----------|--------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号 |
| 氏 名 | ティーディーケイ株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号 |
| 氏 名 | T D K 株式会社 |